(11) Número de Publicação: **PT 2081973 E**

(51) Classificação Internacional:
C08G 18/66 (2007.10) ***C08G 18/79*** (2007.10)
C08G 18/12 (2007.10) ***B01D 63/02*** (2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2007.09.28**

(30) Prioridade(s): **2006.10.04 EP 06121741**

(43) Data de publicação do pedido: **2009.07.29**

(45) Data e BPI da concessão: **2010.05.05**
100/2010

(73) Titular(es):
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN **DE**

(72) Inventor(es):
HANS ULRICH SCHMIDT **DE**
HANS-JÜRGEN REESE **DE**
RALF FRITZ **DE**
GUNTHER LUKAT **DE**

(74) Mandatário:
MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **MASSAS DE FUNDIÇÃO À BASE DE POLIURETANO**

(57) Resumo:

RESUMO

"MASSAS DE FUNDIÇÃO À BASE DE POLIURETANO"

A invenção é relativa a uma mistura de polióis, que contém como componentes a1) pelo menos um poliol de base gorda, a2) pelo menos um polieterol com um peso molecular médio numérico de 500 a 2 000 g/mol e a3) eventualmente um ou mais reticulantes com um peso molecular médio numérico de 90 a 400 g/mol, em que x) o peso molecular médio numérico do componente a1) se desvia em 400 g/mol no máximo do peso molecular médio numérico do componente a2), e xi) as funcionalidades OH dos componentes a1) e a2) não se desviam uma da outra em mais do que 0,5. É possível empregar estas misturas de polióis na produção de massas de fundição à base de poliuretano. Além disso, a invenção é relativa a massas de fundição à base das misturas de polióis A) descritas no início e de pelo menos um isocianato modificado (B), assim como à utilização das massas de fundição como material de incorporação. Além disso, a invenção é relativa a um processo para a produção das massas de fundição descritas no início. Além disso, a invenção é relativa a filtros de diálise que abrangem as massas de fundição descritas no início. Por fim, a invenção é relativa a uma combinação dos componentes (A) e (B) em separado com vista à sua aplicação em conjunto.

DESCRIÇÃO

"MASSAS DE FUNDIÇÃO À BASE DE POLIURETANO"

A invenção é relativa a uma mistura de polióis que contém os componentes

a1) pelo menos um poliol de base gorda,
a2) pelo menos um polieterol com um peso molecular médio numérico de 500 a 2 000 g/mol e
a3) um ou mais reticulantes com um peso molecular médio numérico de 90 a 400 g/mol,

em que

x) o peso molecular médio numérico do componente a1) se desvia no máximo 400 g/mol do peso molecular médio numérico do componente a2) e
xi) as funcionalidades OH dos componentes a1) e a2) não se desviam mais do que 0,5 uma da outra.

indo a mistura de polióis conter, em relação ao peso total de a1), a2) e a3), de 45 a 65% em peso do componente a1), de 34 a 54% em peso do componente a2) e de 1 a 21% em peso do componente a3).

É possível empregar estas misturas de polióis na produção de massas de fundição à base de poliuretano. Além disso, a invenção é relativa a massas de fundição à base das misturas de polióis descritas no início (A) e de pelo menos um isocianato modificado (B), assim como à utilização das massas de fundição como material de incorporação. Além disso, a invenção é relativa a um processo destinado à

produção das massas de fundição descritas no início. Além disso, a invenção é relativa a filtros de diálise que abrangem as massas de fundição descritas no início. Por fim, a invenção é relativa a uma combinação dos componentes separados (A) e (B) com vista à sua aplicação em conjunto.

As formas de execução preferidas encontram-se nas reivindicações e na descrição. As combinações de formas de execução preferidas não saem do âmbito da presente invenção.

As massas de fundição à base de poliuretano (PU) são de si conhecidas e encontram-se descritas de forma sucinta, por exemplo, no manual dos plásticos *Kunststoff-Hanbuch* "Polyurethane", volume 7, 3.ª edição, 1993, páginas 438 - 454, editado por Dr. G. Oertel, Carl Hanser Verlag, Munique, Viena.

A utilização de massas de fundição à base de poliuretano na produção de peças moldadas para dispositivos técnicos médicos, em particular como material de incorporação para fibras ocas em dialisadores, é igualmente de si conhecida e tem vantagens devido, entre outros, ao manuseio simples das massas de fundição de PU e ao seu reduzido encolhimento durante o processo de endurecimento.

O EP-0 538 673 descreve massas de fundição transparentes, esterilizáveis por vapor quente, não citotóxicas à base de poliuretano, as quais podem ser obtidas pela transformação de diisocianatos modificados com um componente poliol. Como componentes apropriados do componente poliol, revela-se poliéter-polióis de baixo peso molecular com uma funcionalidade média de 3 a 8 e um índice hidroxilo de 200

a 1 000 mg KOH/g, e óleo de rícino ou poliéter-polióis com uma funcionalidade de 2 a 3 e um índice hidroxilo de 90 a 200 mg KOH/g. Não são excluídas de forma alguma as combinações dos dois componentes por último referidos, mas não se indica misturas de polióis especialmente adequadas, em particular de baixa viscosidade.

O EP-A-1 090 941 também descreve massas de fundição não citotóxicas de esterilização por vapor quente, transparentes à base de poliuretano. Os sistemas de poliuretano referidos no presente pedido têm por base um componente isocianato modificado com uma viscosidade específica, assim como um componente poliol que também pode conter, entre outros, óleo de rícino na mistura com polieteróis de baixo peso molecular, com uma funcionalidade de 3 a 8 e um índice hidroxilo de 200 a 1 000 mg KOH/g.

O DE-31 49 527 A1 descreve massas de poliuretano para dialisadores de fibras ocas, as quais contêm poliisocianatos e misturas de polióis, de armazenamento estável, compostas principalmente por óleo de rícino. A mistura de polióis de armazenamento estável contém ainda compostos usualmente incompatíveis com o óleo de rícino, com grupos hidroxilo com o mais baixo peso molecular possível, como, por exemplo, álcoois de baixo peso molecular, assim como os respectivos semiésteres com ácidos carboxílicos de cadeia longa como solubilizadores.

Uma desvantagem das misturas de polióis descritas no estado da técnica é a grande viscosidade após mistura dos componentes reactivos. Em consequência disto, o vazamento com eficiência temporal sobretudo de filtros de diálise com um grande número de fibras é problemático ou impossível.

Em alternativa, o EP-A-1 582 544 propõe sistemas de vazamento à base de poliuretanos que apresentam uma baixa viscosidade. As composições propostas têm por base a utilização de uma mistura de dióis particular para a produção de um prepolímero de poliisocianato de baixa viscosidade, empregando-se de preferência propilenoglicóis com um diferente peso molecular. Propõe-se, como componente poliol, álcoois de poliéteres e/ou álcoois de poliésteres. Contudo, os sistemas de vazamento propostos no EP-A-1 582 544 carecem ainda de melhorias relativamente à estabilidade no caso da esterilização a húmido.

Um objectivo da presente invenção foi o de preparar misturas de polióis que apresentassem uma baixa viscosidade logo após a mistura com um componente isocianato (a que se refere seguidamente viscosidade de mistura) e que permitissem o verter em filtros de diálise com um grande número de fibras, preferencialmente superior a 12 000 fibras por filtro. Ao mesmo tempo, as massas de fundição produzidas com as misturas de polióis de acordo com a invenção deverão apresentar uma grande estabilidade no caso de esterilização a húmido. Por conseguinte, um objectivo foi o de preparar massas de fundição com uma absorção apenas ligeira de água a altas temperaturas e uma grande resistência a desinfectantes, em particular uma reduzida dessorção de ácido peracético após esterilização a húmido. Além disso, as massas de fundição deverão apresentar uma reduzida produção de pó fino aquando de corte, assim como uma boa facilidade de corte durante um grande período de tempo. Por fim, deverá alcançar-se propriedades favoráveis de aderência entre a massa de fundição e a carcaça dos produtos técnicos médicos. Além disso, as massas de

fundição não deverão mostrar, após o endurecimento, qualquer dessorção de compostos tóxicos quando em contacto com meios aquosos, e deverão ser transparentes.

Descobriu-se que as propriedades positivas acima referidas, em particular uma baixa absorção de água, permitem obter ao mesmo tempo uma grande resistência em relação a desinfectantes e boas propriedades de processamento após o endurecimento, por um lado, assim como uma baixa viscosidade de mistura, por outro, ao empregar-se as misturas de polióis de acordo com a invenção. Além disso, descobriu-se que as massas de fundição de acordo com a invenção têm as propriedades preferidas descritas no caso de esterilização a húmido e no processamento.

Por fim, outro objectivo consistiu em arranjar um processo para a produção de massas de fundição e de filtros de diálise, em particular daqueles que têm um grande número de fibras, no qual fosse possível um verter com eficiência temporal mesmo para moldes complexos, sem a formação de espaços ocos.

Misturas de polióis

Em conformidade com a invenção, a mistura de polióis contém um poliol de base gorda a1) e pelo menos um polieterol a2) com um peso molecular médio numérico de 500 a 2 000 g/mol, em que o peso molecular médio numérico dos dois polióis se desvia em 400 g/mol no máximo e as funcionalidades OH dos dois polióis em 0,5 no máximo uma da outra, e pelo menos um reticulante a3) com um peso molecular médio numérico de 90 a 400 g/mol, indo a mistura de polióis conter, em relação ao peso total de a1), a2) e a3), de 45 a 65% em peso do componente a1), de 34 a 54% em peso do componente a2) e de

1 a 21% em peso do componente a3), sendo a soma de a1), a2) e a3) igual a 100% em peso.

A funcionalidade OH trata-se do número de grupos OH aciláveis alcoólicos por molécula. Caso o componente em causa seja constituído por um composto com uma estrutura molecular definida, a funcionalidade resultará do número de grupos OH por molécula. Se um composto for produzido por etoxilação ou propoxilação de uma molécula activadora, a funcionalidade OH resultará do número dos grupos funcionais reactivos, por exemplo, grupos OH, por molécula activadora. Caso se empregue misturas de compostos com uma diferente funcionalidade OH, a funcionalidade OH resultará da média de ponderação numérica da funcionalidade OH dos diferentes compostos.

Todos os pesos moleculares referidos na presente invenção dizem respeito ao peso molecular médio numérico. O peso molecular de uma mistura ou de um componente resulta neste caso dos pesos moleculares de ponderação numérica dos compostos presentes. O peso molecular médio numérico deverá tratar-se seguidamente do valor determinado por meio de cromatografia de permeação em gel, num sistema de colunas de gel Ultrastyra com tetra-hidrofurano (THF) como agente de controlo da fluidez e com um detector de índice de refracção nos 35°C.

Um poliol trata-se de um composto que contém, por molécula, pelo menos dois átomos de hidrogénio reactivos em relação a isocianato. Em termos preferenciais, os átomos de H reactivos em relação a grupos isocianato provêm de grupos hidroxilo.

Preferencialmente, a misturas de polióis contêm os componentes a1) e a2) numa relação de peso de a1) para a2) de 8 para 2 a 2 para 8. Com especial preferência, a relação de peso dos componentes a1) para a2) é de 7 para 3 a 4 para 6, por exemplo, de 6,5 para 3,5 a 4,5 para 5,5.

Com especial preferência, o teor de a3) na mistura de polióis é de 5 a 10% em peso, por sua vez em relação à mistura de polióis.

A mistura de polióis de acordo com a invenção apresenta de preferência uma viscosidade até 1 500 mPa·s; sendo preferida uma viscosidade de até 1 000 mPa·s e, especialmente preferida, uma viscosidade de até 700 mPa·s. Totalmente preferida é por fim uma viscosidade por parte da mistura de polióis de até 600 mPa·s. Em princípio, pretende-se que a viscosidade da mistura de polióis seja a mais baixa possível, dado que uma baixa viscosidade leva, aquando da posterior produção de uma massa de fundição à base de poliuretano, a uma reduzida viscosidade de mistura. Devido à composição de acordo com a invenção da mistura de polióis, obtém-se porém um limite inferior prático para a viscosidade. Por exemplo, a viscosidade da mistura de polióis poderá encontrar-se entre 200 mPa·s ou mais, sobretudo entre 250 e 600 mPa·s.

Por exemplo, é possível determinar a viscosidade por meio de um viscosímetro rotativo. Todos os níveis de viscosidade referidos na presente invenção são relativos à determinação de acordo com a DIN 53018, a uma temperatura de 25°C com um viscosímetro rotativo na geometria de medição placa/esfera.

Em conformidade com a invenção, o componente a1) contém

pelo menos um poliol de base gorda. Em termos preferenciais, o componente a1) tem uma funcionalidade OH de pelo menos 2. Adequam-se assim como componente a1), entre outros, as misturas de polióis de base gorda que apresentem, por sua vez, uma funcionalidade OH de pelo menos 2, ou misturas de polióis de base gorda, tendo-se por resultado uma funcionalidade OH do componente a1) de pelo menos 2.

A funcionalidade OH do componente a1) encontra-se de preferência compreendida entre 2 e 3. Com especial preferência, o componente a1) apresenta uma funcionalidade OH de 2,3 a 3 e, com total preferência, de 2,6 a 3.

O poliol de base gorda trata-se de um composto tendo por base uma gordura, um óleo, um ácido gordo ou um derivado de ácido gordo. Um poliol de base gorda pode ser uma gordura, um óleo, um ácido gordo ou um derivado de ácido gordo ou pode ser obtido a partir dos compostos anteriormente referidos por modificação física ou química. Os polióis de base gorda de acordo com a definição supracitada são de si conhecidos do especialista ou podem ser obtidos por métodos de si conhecidos.

O poliol de base gorda trata-se, por exemplo, de óleos vegetais ou dos seus derivados. Os óleos vegetais podem variar em termos da respectiva composição e existem com diferentes graus de pureza. Prefere-se, no sentido da presente invenção, os óleos vegetais que satisfazem as disposições da farmacopeia alemã (DAB). Com total preferência, o componente a1) contém pelo menos um poliol de base gorda, que é um óleo vegetal, que corresponde à DAB-10.

Além disso, o poliol de base gorda pode geralmente tratar-se de ácidos gordos conhecidos, de preferência ácidos gordos naturais, com especial preferência ácidos gordos vegetais, em particular ácidos gordos vegetais insaturados, e também dos respectivos derivados como os ésteres com monoálcoois e/ou diálcoois, desde que satisfeitas as propriedades debatidas em baixo em termos de peso molecular e de funcionalidade OH.

No entanto, também é possível, por exemplo, empregar como poliol de base gorda compostos de ácidos gordos de anel aberto epoxidados ou oxidados e/ou aductos de compostos de ácidos gordos e óxidos de alquileno. Prefere-se os ácidos gordos hidroxilados e/ou os derivados de ácidos gordos hidroxilados, que podem ser obtidos pelos processos anteriormente referidos.

É possível produzir os aductos de compostos de base gorda OH-funcionais, por exemplo, óleo de rícino ou óleos vegetais hidroxilados, e óxidos de alquileno, por meio da alcoxilação geralmente conhecida dos compostos com, por exemplo, óxido de etileno, óxido de propileno e/ou óxido de butileno, a temperaturas de 80 a 130°C e a pressões de 0,1 a 1 MPa, eventualmente na presença de catalisadores usuais, tais como hidróxidos alcalinos ou alcoolatos alcalinos.

É ainda possível empregar igualmente, como poliol de base gorda, compostos de ácidos gordos hidroxilados à base de óleo de colza, óleo de soja, óleo de nabo silvestre, azeite e/ou óleo de girassol, e/ou aqueles à base de ácido oleico e/ou de ácido linólico. Adequa-se como poliol de base gorda sobretudo os polióis que tenham por base o óleo de soja

hidroxilado.

Preferencialmente, emprega-se contudo como poliol de base gorda um óleo vegetal sem modificação química. Prefere-se em particular o óleo de rícino. Particularmente preferido como poliol de base gorda é o óleo de rícino que satisfaz as disposições da farmacopeia alemã de acordo com DAB 10.

Além disso, é dada preferência aos triglicéridos de ácidos gordos que apresentem uma funcionalidade OH de 2 a 3. Prefere-se em particular o triglicérido do ácido ricinoleico, eventualmente em mistura com triglicéridos que contenham ainda outros ácidos gordos naturais, por exemplo, ácido linólico e/ou ácido palmítico.

O componente a1) apresenta de preferência um baixo teor de água, por exemplo, inferior a 0,2% em peso. Prefere-se um teor de água do componente a1) inferior a 0,1% em peso. Caso se empregue como componente a1) um óleo natural, por exemplo, óleo de rícino, ocorrerá usualmente antes da utilização uma purificação que poderá incluir em particular a remoção de matérias em suspensão e uma deflegmação. Os óleos naturais isentos de matérias em suspensão com o teor de água acima referido adequam-se em particular como componente a1).

A par do respectivo peso molecular, o poliol também pode ser caracterizado pelo respectivo índice hidroxilo. Como há muito conhecido do especialista, apenas é possível uma conversão precisa do peso molecular em índice hidroxilo caso se conheça a funcionalidade OH. O índice hidroxilo do componente a1) é de preferência de 50 a 350 mg KOH/g, com especial preferência de 100 a 300 mg KOH/g e, com total

preferência, de 100 a 200 mg KOH/g.

O índice hidroxilo de um composto indica que quantidade de hidróxido de potássio em miligrama equivale à do ácido acético ligado na acetilação a 1 g do composto. O índice hidroxilo é uma medida da concentração de grupos hidroxilo numa cadeia polimérica. A determinação do índice hidroxilo está descrita na DIN 53240, a que se referem os índices hidroxilo indicados no presente pedido.

No componente a1), emprega-se de preferência polióis de base gorda com um peso molecular médio numérico de 500 a 2 000 g/mol. Com especial preferência, emprega-se polióis de base gorda com um peso molecular médio numérico de 700 a 1 400 g/mol, com total preferência de 800 a 1 100 g/mol. O componente a1) tem de preferência um peso molecular médio numérico de 500 a 200 g/mol, com especial preferência de 700 a 1 400 g/mol e, com total preferência, de 800 a 1 100 g/mol.

Particularmente preferidos como componente a1) são os polióis de base gorda ou as misturas de vários polióis de base gorda, sendo o peso molecular médio numérico do componente a1) de 700 a 1 400 g/mol e sendo a funcionalidade OH de 2 a 3; total preferência é dada a um peso molecular médio numérico por parte do componente a1) de 800 a 1 100 g/mol e a uma funcionalidade OH de 2,6 a 3.

Em conformidade com a invenção, o componente a2) contém pelo menos um polieterol com um peso molecular médio numérico de 500 a 2 000 g/mol. O peso molecular médio numérico do componente a2) encontra-se de preferência entre 700 e 1 400 g/mol e, com especial preferência, entre 800 e

1 100 g/mol.

Em termos preferenciais, o componente a2) apresenta uma funcionalidade OH de 2 a 4 e, com especial preferência, de 2,5 a 3,5. Com total preferência, o componente a2) tem uma funcionalidade OH de 3.

O teor de iões alcalinos no componente a2) pode variar dentro de valores amplos consoante a produção. Usualmente, o componente a2) contém de 0 a 200 ppm de iões alcalinos. Preferencialmente, o componente a2) apresenta um baixo teor de iões alcalinos, por exemplo não mais de 20 ppm. Com especial preferência, o componente a2) apresenta um teor de iões alcalinos não superior a 10 ppm.

Os polieteróis com as propriedades acima referidas são de si conhecidos do especialista ou podem ser produzidos por processos de si conhecidos, como, por exemplo, através de polimerização aniónica com hidróxidos alcalinos, tais como hidróxido de sódio ou de potássio, ou alcoolatos alcalinos, tais como metilato de sódio, etilato de sódio ou de potássio ou isopropilato de potássio como catalisadores e mediante a adição de pelo menos uma molécula activadora que contém 2 a 4 átomos de hidrogénio reactivos, ou através de polimerização catiónica com ácidos de Lewis, como o pentacloreto de antimónio, o eterato de fluoreto de boro, entre outros, ou terra descorante como catalisadores de um ou mais óxidos de alquileno, seleccionados de óxido de propileno (PO) e de óxido de etileno (EO).

Caso sejam incorporados diferentes óxidos de alquileno num polieterol do componente a2), os mesmos poderão ser empregues individualmente, consecutivamente de forma

alternada ou na forma de misturas. A utilização de uma mistura de EO/PO leva a um polieterol com uma distribuição estatística de unidades de PO/EO. É possível empregar primeiro uma mistura de PO/EO e, depois, antes da interrupção da polimerização, utilizar ainda apenas PO ou EO para obter um poliéter-poliol com Endcap de PO ou de EO.

Entram em linha de conta como moléculas activadoras para a produção dos polieteróis do componente a2), por exemplo: água, ácidos dicarboxílicos orgânicos, diaminas, como, por exemplo, eventualmente etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, 1,3-propilenodiamina e/ou 1,3-butilenodiamina ou 1,4-butilenodiamina monoalquil-substituída e dialquil-substituída. Entram ainda em linha de conta como moléculas activadoras: alcanolaminas como, por exemplo, etanolamina, N-metiletanolamina e N-etiletanolamina, dialcanolaminas, tais como, por exemplo, dietanolamina, N-metildietanolamina e N-etildietanolamina, e trialcanolaminas como, por exemplo, trietanolamina e amoníaco. Além disso, é possível empregar como moléculas activadoras álcoois de duas, três ou quatro valências, tais como etanodiol, propanodiol-1,2 e propanodiol-1,3, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina e/ou pentaeritrito.

Prefere-se as moléculas activadoras ou as misturas de moléculas activadoras que levem a polieteróis com as funcionalidades OH preferidas supracitadas.

Preferencialmente, o componente a2) contém pelo menos um polieterol à base de trimetilolpropano propoxilado ou de glicerina propoxilada ou misturas destes compostos. Neste caso, é dada particular preferência a trimetilolpropano

propoxilado e/ou a glicerina propoxilada com um peso molecular médio numérico de 700 a 1 400 g/mol, com total preferência de 800 a 1 100 g/mol.

O componente a2) pode, em princípio, conter um ou mais dos polieteróis supracitados. O especialista escolhe as misturas de modo a que se ajuste as propriedades supracitadas do componente a2) em termos de funcionalidade OH e de peso molecular.

Em conformidade com a invenção, o peso molecular médio numérico do componente a1) desvia-se no máximo em 400 g/mol do peso molecular médio numérico do componente a2), e a funcionalidade OH do componente a1) desvia-se da funcionalidade OH do componente a2) em 0,5 no máximo. Em termos preferenciais, o desvio do peso molecular médio numérico é de 200 g/mol no máximo, com total preferência de 100 g/mol no máximo.

Preferencialmente, o desvio das funcionalidades OH não é superior a 0,4 e, com total preferência, não é superior a 0,3.

Com especial preferência, o peso molecular médio numérico do componente a1) desvia-se em 200 g/mol no máximo do peso molecular médio numérico do componente a2), e a funcionalidade OH do componente a1) desvia-se em 0,4 no máximo da funcionalidade OH do componente a2). Com total preferência, o peso molecular médio numérico do componente a1) desvia-se no máximo 100 g/mol do peso molecular médio numérico do componente a2), e a funcionalidade OH do componente a1) desvia-se em 0,3 no máximo da funcionalidade OH do componente a2).

Em conformidade com a invenção, o componente a3), desde que contido na mistura de polióis, trata-se de um ou mais compostos reticulantes com um peso molecular médio numérico de 90 a 400 g/mol. Neste caso, prefere-se os reticulantes a3) que apresentem um peso molecular de 90 a 300 g/mol, com especial preferência de 150 a 300 g/mol.

As misturas de polióis de acordo com a invenção podem encontrar-se com ou sem reticulante a3). No entanto, desde que se empregue reticulantes, por exemplo, na modificação das propriedades mecânicas, convirá empregar-se o reticulante a3) com uma funcionalidade OH de 3 a 8. Preferencialmente, emprega-se reticulantes com uma funcionalidade OH de 3 a 4.

Normalmente, o teor de iões alcalinos no reticulante a3) depende da sua produção e pode variar dentro de valores amplos. Os reticulantes a3) adequados são, em princípio, aqueles com ou sem iões alcalinos. Numa forma de execução, o reticulante a3) apresenta um teor de iões alcalinos, de preferência de iões de potássio, de até 1 200 ppm. Em termos preferenciais, o teor de iões alcalinos, de preferência de iões de potássio, no reticulante a3) é, nesta forma de execução, de até 1 000 ppm e, com particular preferência, de até 600 ppm. Em conformidade com outra forma de execução, o reticulante a3) apresenta um reduzido teor de iões alcalinos, de preferência de iões de potássio.

A título de exemplo, nomeia-se como reticulantes adequados: álcoois de 3 valências ou mais, como, por exemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrito, 2,2,6,6-tetra-hidroximetil-4-oxa-heptanodiol-1,7-(di-pentaeritrito),

tripentaeritrito, 3,3,7,7-tetra-hidroximetil-5-oxanonano-(di-trimetilolpropano) e sorbitol e os polióis de polioxipropileno, de polioxietileno ou de polioxipropileno-polioxietileno de baixo peso molecular activados com estes álcoois. A produção dos álcoois alcoxilados pode ser feita pelos processos já acima referidos.

É possível caracterizar os reticulantes a3), em vez de pelo peso molecular, pelo respectivo índice hidroxilo. Como há muito do conhecimento do especialista, só é possível uma conversão precisa do peso molecular em índice hidroxilo caso se conheça a funcionalidade OH. Prefere-se os reticulantes a3) com um índice hidroxilo de 400 a 5 000 mg KOH/g, com especial preferência os com um índice hidroxilo de 500 a 5 000 mg KOH/G e, com total preferência, os com um índice hidroxilo de 500 a 3 000 mg KOH/g.

Os reticulantes a3) especialmente preferidos são aqueles com um peso molecular de 90 a 300 g/mol, que apresentem uma funcionalidade de 3. Os reticulantes a3) totalmente preferidos são o óxido de polietileno activado com trimetilolpropano com um peso molecular de 90 a 300 g/mol.

Em princípio, é possível empregar um ou mais reticulantes como componente a3). O especialista selecciona misturas de vários reticulantes de modo a que se atinja o peso molecular médio numérico de acordo com a invenção e, eventualmente, uma funcionalidade OH preferida.

As misturas de polióis de acordo com a invenção podem conter, a par dos componentes a1), a2) e eventualmente a3) referidos, ainda outros aditivos. Os aditivos tratam-se, por exemplo, de estabilizadores, substâncias de carga e/ou

de substâncias auxiliares. O especialista escolhe os aditivos de acordo com as necessidades da aplicação planeada. A utilização de estabilizadores, substâncias de carga e substâncias auxiliares ocorre em quantidades usuais para esses aditivos. A título de exemplo, as misturas de polióis de acordo com a invenção de preferência não conterão substâncias de carga, no caso de serem utilizadas em massas de fundição destinadas a filtros de diálise.

As misturas de polióis de acordo com a invenção apresentam múltiplas possibilidades de utilização. Neste caso, é dada particular preferência à transformação com os isocianatos modificados abaixo descritos. Deste modo, é possível produzir as massas de fundição de acordo com a invenção.

Massas de fundição

Uma massa de fundição no sentido da presente invenção é uma mistura de pelo menos dois componentes reactivos, que seja apropriada para ser vertida e que seja aplicada na forma líquida ou viscosa num corpo ou sobre um corpo e sofra em seguida endurecimento. Este corpo pode ser, por exemplo, uma superfície, um recipiente com pelo menos uma abertura ou um molde com pelo menos uma cavidade. Os conceitos massa de fundição e resina de fundição deverão ser considerados equivalentes. As propriedades da massa de fundição: absorção de água, dessorção do ácido peracético, facilidade de corte, esterilização a húmido, migração de compostos citotóxicos dizem respeito ao estado endurecido.

Em conformidade com a invenção, as massas de fundição contêm componentes à base (A) de uma mistura de polióis de acordo com a invenção e (B) pelo menos um isocianato modificado à base de um componente isocianato b1) e de um

componente diol b2).

É possível obter as massas de fundição pela transformação de uma mistura de polióis de acordo com a invenção (A) com pelo menos um isocianato modificado (B), que se obtém pela transformação de um componente isocianato b1) com um componente diol b2), eventualmente catalisada por um catalisador (C).

A relação de utilização entre a mistura de polióis (A) e o componente (B) pode neste caso variar dentro de valores amplos. Preferencialmente, faz-se reagir A e B em quantidades tais que a relação de equivalência de grupos NCO do componente B para o total dos átomos de hidrogénio reactivos do componente A seja de 0,9 : 1 a 1,3 : 1, de preferência de 0,95 : 1 a 1,2 : 1 e, com especial preferência, de 1 : 1 a 1,1 : 1. O especialista determina em conformidade as relações de massa a serem empregues.

As massas de fundição de acordo com a invenção mostram uma baixa viscosidade de mistura inicial. A viscosidade de mistura é aquela que se instala logo após a mistura dos componentes reactivos. Com uma baixa viscosidade de mistura, é possível o enchimento de moldes, nos quais esteja subjacente uma estrutura complexa e que requeiram uma baixa viscosidade para um enchimento completo. É por exemplo vantajosa uma baixa viscosidade aquando do vazamento de filtros de diálise com um número de fibras superior a 12 000.

As massas de fundição de acordo com a invenção mostram usualmente, logo depois de acabada a mistura dos componentes reactivos (A), (B) e eventualmente (C), uma

viscosidade de mistura que vai até aos 1 500 mPa·s; preferindo-se uma viscosidade de mistura de até 1 000 mPa·s e, com especial preferência, uma viscosidade de mistura de até 600 mPa·s. Por fim, a total preferência vai para uma viscosidade de mistura de até 500 mPa·s. Em princípio, pretende-se uma viscosidade de mistura o mais baixa possível, dado que uma baixa viscosidade de mistura permite um vazamento eficiente. Devido a condições técnicas, tem-se contudo, por outro lado, um limite inferior prático para a viscosidade de mistura. Por exemplo, a viscosidade de mistura pode ser de 200 mPa·s ou mais, em particular de 250 a 600 mPa·s.

Isocianato modificado (B)

O isocianato modificado (B) pode ser obtido de acordo com a invenção pela transformação de um componente isocianato (b1) com um componente diol (b2), originando-se prepolímeros de poliisocianato. A transformação tem lugar de forma de si conhecida, fazendo-se reagir os componentes isocianato (b1) em baixo descritos, por exemplo, a temperaturas de cerca de 80°C, com os componentes diol abaixo descritos (b2) num prepolímero de poliisocianato.

No âmbito da invenção, é possível que o isocianato modificado (B) contenha ainda outros aditivos. Os aditivos empregues tratam-se, por exemplo, de estabilizadores, substâncias de carga e/ou substâncias auxiliares. O especialista emprega os aditivos referidos em conformidade com os requisitos da área de aplicação. Por exemplo, o componente B não contém de preferência substâncias de carga nas massas de fundição que se destinem a filtros de diálise. No entanto, o isocianato modificado (B) contém usualmente uma ou mais substâncias auxiliares para

controlar a reacção. Neste caso, trata-se de substâncias auxiliares que influenciam a transformação dos componentes (b1) e (b2) e/ou reduzem as reacções secundárias na reacção de (b1) e (b2) e/ou durante o posterior armazenamento após concluída a transformação. Em termos preferenciais, o isocianato modificado (B) contém 0,1 a 10 g de uma substância auxiliar para controlar a reacção por 10 kg (B). Com especial preferência, o isocianato modificado (B) contém 0,2 a 8 g de uma substância auxiliar para controlar a reacção por 10 kg (B). Com especial preferência, as substâncias auxiliares empregues no controlo da reacção são bis-cloroformiatos de diol, em particular bis-cloroformiato de dietilenoglicol ou cloreto de benzoílo.

O componente isocianato b1) empregue trata-se dos diisocianatos e/ou poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos e, em particular, aromáticos usuais ou das respectivas misturas. Particularmente adequados são os diisocianatos, como, por exemplo, o diisocianato de toluíleno (TDI). Prefere-se os difenilmetanodiisocianatos (seguidamente denominados MDI). Caso se empregue MDI, será possível empregar todos os isómeros de 2 núcleos (2,2'; 2,4' e 4,4'). Contudo, prefere-se a utilização do 4,4'-MDI.

O componente isocianato b1) pode ainda encontrar-se modificado, por exemplo, pela incorporação de grupos de uretodiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato e uretano.

Em termos preferenciais, o componente b1) contém 2 a 10% em peso de um isocianato modificado com carbodiimida. Neste caso, é dada particular preferência a um 4,4'-MDI modificado com carbodiimida. Com total preferência, o

componente isocianato b1) contém 3 a 7% em peso de 4,4'-MDI modificado com carbodiimida. Os valores numéricos indicados em % em peso de isocianato modificado com carbodiimida são relativos a um isocianato modificado com carbodiimida, que contém 10% em peso de carbodiimida. No caso de desvio do teor de carbodiimida, o especialista converterá os valores indicados em conformidade.

O componente diol b2) empregue trata-se de compostos poli-hidroxi com uma funcionalidade OH de 1,5 a 2,5. Em termos preferenciais, a funcionalidade OH encontra-se entre 1,8 e 2,2, empregando-se com especial preferência um composto diol com uma funcionalidade OH de 2. O componente diol b2) preferido trata-se em particular de compostos diol alcoxilados. Com especial preferência, o componente diol b2) trata-se de propilenoglicóis.

Aos propilenoglicóis apropriados pertencem (mono)propilenoglicol e dipropilenoglicol, assim como oligopropilenoglicóis e polipropilenoglicóis, podendo os últimos ser produzidos a partir de um composto diol por propoxilação.

Em conformidade com a invenção, o componente diol b2) contém uma mistura de pelo menos dois propilenoglicóis diferentes com um diferente peso molecular médio numérico.

Em termos preferenciais, o componente diol b2) contém pelo menos dois propilenoglicóis diferentes b2x) e b2y) como componentes com um diferente peso molecular, empregando-se como componente b2x) um propilenoglicol com um peso molecular de 700 a 1 300 g/mol e, como componente b2y), um propilenoglicol com um peso molecular de 500 a 200 g/mol.

Com especial preferência, o componente diol (b2) contém uma mistura que contém pelo menos três propilenoglicóis diferentes b2x), b2y) e b2z) como componentes com um diferente peso molecular, empregando-se como componente b2x) um propilenoglicol com um peso molecular médio numérico de 700 a 1 300 g/mol, como componente b2y) um propilenoglicol com um peso molecular médio numérico de 250 a 650 g/mol e, como componente b2z), um propilenoglicol com um peso molecular médio numérico de 50 a 200 g/mol. É dada especial preferência ao dipropilenoglicol como componente b2z).

Caso o componente diol b2) contenha dois propilenoglicóis diferentes b2x) e b2y) com um diferente peso molecular, empregar-se-á os dois componentes b2x) e b2y) de preferência numa relação de mistura de 40 a 60% em peso de b2x) e de 60 a 40% em peso de b2y). Com especial preferência, emprega-se 45 a 55% em peso de b2x) e de 55 a 45% em peso de b2y), indo a soma de b2x) e b2y) perfazer por sua vez 100% em peso.

Caso o componente diol b2) contenha pelo menos 3 propilenoglicóis diferentes de acordo com as propriedades referidas em b2x), b2y) e b2z), empregar-se-á os três componentes b2x), b2y) e b2z) de preferência na seguinte relação: de 30 a 40% em peso de b2x), de 30 a 40% em peso de b2y) e de 20 a 40% em peso de b2z). Com especial preferência, emprega-se de 32 a 36% em peso de b2x), de 35 a 39% em peso de b2y) e de 25 a 33% em peso de b2z), indo a soma de b2x), b2y) e b2z) perfazer por sua vez 100% em peso.

Preferencialmente, o isocianato modificado (B) tem um teor de NCO de 18 a 28% em peso, com especial preferência de 20 a 25% em peso.

Além disso, o isocianato modificado (B) apresenta uma viscosidade de 250 a 1 500 mPa·s; preferindo-se uma viscosidade de 250 a 1 000 mPa·s e, em particular, uma viscosidade de 250 a 500 mPa·s.

Os isocianatos modificados descritos também mostram uma grande estabilidade de armazenamento e nenhuma cristalização indesejada a baixas temperaturas.

Catalisador C

É possível produzir as massas de fundição de acordo com a invenção na ausência ou na presença de catalisadores. No entanto, a produção das massas de fundição ocorre de preferência na presença de catalisadores, os quais aceleram fortemente a reacção do isocianato (B) modificado com a mistura de polióis (A).

Entram em linha de conta como catalisadores (C), os compostos organometálicos, de preferência os compostos organoestânicos, em particular os sais estanosos de ácidos carboxílicos orgânicos, tais como diacetato estanoso, dioctoato estanoso, dietil-hexoato estanoso e dilaurato estanoso, e os sais dialquilestânicos de ácidos carboxílicos orgânicos, tais como, por exemplo, diacetato dibutilestânico, dilaurato dibutilestânico, maleato dibutilestânico e diacetato dioctilestânico. Este tipo de catalisadores vem descrito, por exemplo, no DE-A-3 048 529.

Deram mostras de ser particularmente adequados os

mercaptocompostos dialquilestânicos, tais como dimercaptido bis-laurilestânico, assim como os compostos com as fórmulas gerais $R_2Sn(SR'-O-CO-R")_2$ ou $R_2Sn(SR'-CO-OR")_2$, em que R significa um radical alquilo com pelo menos 8 átomos de carbono, R' significa um radical alquileno com pelo menos dois átomos de carbono e R" um radical alquilo com pelo menos quatro átomos de carbono. Como catalisadores deste tipo, descritos por exemplo no DD-A-218 668, nomeia-se a título de exemplo: bis-(tioetilenoglicol-2-etil-hexoato) dioctilestânico, bis-(tioetilenoglicol-laurato) dioctilestânico, bis-(éster de 2-etil-hexilo do ácido tiolatoacético) dioctilestânico, bis-(éster de hexilo do ácido tiolatoacético) dioctilestânico e bis-(éster de laurilo do ácido tiolatoacético) dioctilestânico.

Deram provas muito boas como catalisadores ainda os compostos organoestânicos com ligações de oxigénio-estanho ou ligações de enxofre-estanho, como, por exemplo, os descritos no DD-A-255 535 e que correspondem às fórmulas gerais $(R_3Sn)_2O$, R_2SnS, $(R_3Sn)_2S$, $R_2Sn(SR')_2$ ou $RSn(SR')_3$, em que R e R' representam grupos alquilo, contendo 4 a 8 átomos de carbono no caso de R e 4 a 12 átomos de carbono no caso de R', e em que R' ainda pode significar -R"COOR"' e -R"OCOR"', em que R" é grupos alquilo com 1 a 6 átomos de carbono e R"' é grupos alquileno com 4 a 12 átomos de carbono. Nomeia-se como exemplos neste caso: óxido de bis-(tributilestanho), sulfureto dibutilestânico, sulfureto dioctilestânico, sulfureto de bis-(tributilestanho), bis-(éster de 2-etil-hexilo do ácido tioglicólico) dibutilestânico, bis-(éster de 2-etil-hexilo do ácido tioglicólico) dioctilestânico, tris-(éster de 2-etil-hexilo do ácido tioglicólico) octilestânico, bis-(tioetilenoglicol-2-etil-hexoato) dioctilestânico e bis-

(tioetilenoglicol-laurato) dibutilestânico. Emprega-se de preferência, como catalisadores, mono-n-octil-estanho-(2-etil-hexiltioglicolato) e di-n-octilestanho-bis-(2-etil-hexiltioglicolato). É dada particular preferência aos catalisadores (C) à base de dimercaptido dioctilestânico.

É possível empregar os catalisadores (C) individualmente ou na forma de combinações de catalisadores.

A presente invenção abrange tanto as massas de fundição que podem ser produzidas a partir dos componentes descritos, como também a combinação dos componentes em separado de (A) uma mistura de polióis de acordo com a invenção e de (B) um isocianato modificado acima descrito, com vista à sua aplicação em conjunto.

Caso se empregue catalisadores na produção das massas de fundição de acordo com a invenção, eles serão de preferência misturados com a mistura de polióis (A), que é por fim misturada e transformada com o componente (B).

Emprega-se usualmente os catalisadores numa quantidade de 0,001 a 0,2 partes de peso, de preferência de 0,005 a 0,015 partes de peso por 100 partes de peso da mistura de polióis (A).

Em conformidade com a invenção, o processo para a produção das massas de fundição de acordo com a invenção engloba a mistura de uma mistura de polióis (A) de acordo com a invenção, contendo eventualmente um catalisador (C), com pelo menos um isocianato (B) modificado.

Neste caso, a mistura é de preferência realizada numa

máquina de processamento de dois componentes de poliuretano. A viscosidade de mistura que se instala logo depois de realizada a mistura encontra-se de preferência dentro dos valores definidos mais acima no caso do processo de acordo com a invenção. Em seguida, verte-se as massas de fundição e sujeita-se as mesmas a endurecimento.

Verter/vazamento trata-se de qualquer medida que confira à massa de fundição inicialmente fluida a forma que a mesma adquira após o endurecimento. O verter/vazamento trata-se sobretudo da aplicação num corpo ou sobre um corpo. Um corpo destes trata-se, por exemplo, de uma superfície, um caixilho, um recipiente com pelo menos uma abertura ou um molde com pelo menos uma cavidade. Em princípio, a massa de fundição pode ficar em contacto com o corpo ou ser desprendida deste. Preferencialmente, a massa de fundição não é separada do molde após se ter dado o endurecimento, constituindo com ele uma unidade.

As vantagens do processo são sobretudo evidenciadas no caso de o vazamento ser feito para um molde complexo, que contenhas vários cantos e/ou arestas que devam ser cobertos pela massa de fundição.

Em princípio, o endurecimento pode ocorrer numa ou em mais etapas, que se distingam em termos de condições ambientais, em particular de temperatura. Por exemplo, o endurecimento pode ocorrer numa etapa de pré-endurecimento e numa etapa de pós-endurecimento. No entanto, é dada preferência ao endurecimento numa etapa.

O endurecimento dá-se geralmente, sem mais nenhuma acção, através da reacção dos grupos NCO com os átomos de

hidrogénio reactivos, em particular dos grupos OH. Eventualmente, controla-se ou ajusta-se a temperatura e a atmosfera ambientais na etapa de endurecimento. Durante o endurecimento, decorre geralmente uma reacção de reticulação química. O endurecimento fica concluído logo que a massa de fundição tenha atingido substancialmente as respectivas propriedades finais, em particular a sua dureza final.

O endurecimento ocorre usualmente num período que vai de minutos até várias horas, por exemplo de 0,3 a 4 horas, de preferência num período de 1 a 3 horas.

Depois de concluído o endurecimento, as massas de fundição de acordo com a invenção mostram geralmente uma dureza de 50 a 70 graus Shore D. Preferencialmente, as massas de fundição de acordo com a invenção apresentam porém uma dureza de 55 a 65 graus Shore D. Prefere-se em particular, por exemplo, no caso de aplicações como massa de fundição em filtros de diálise, uma dureza de 58 a 62 graus Shore D. A dureza em graus Shore D é relativa à DIN 53505 a uma temperatura de 23°C. O especialista escolhe a composição das massas de fundição, por exemplo, o tipo e a quantidade de reticulante a3) em conformidade.

Em função da área de aplicação, as massas de fundição apenas podem ficar prontas a utilizar após uma etapa de purificação, por exemplo, uma etapa de esterilização no caso das massas de fundição nos filtros de diálise.

As massas de fundição de acordo com a invenção têm uma série de possibilidades de utilização. Às possíveis aplicações pertence a utilização como massa de moldagem,

por exemplo, na construção de moldes ou na produção de protótipos, e como material de incorporação, por exemplo, como massa de fundição para componentes no sector eléctrico e electrónico ou em produtos médicos. É dada preferência à utilização como material de incorporação. Em particular, as massas de fundição de acordo com a invenção são empregues como material de incorporação no sector eléctrico ou electrónico e na filtração de meios aquosos. Particularmente preferidas são as aplicações técnicas médicas. Totalmente preferida é a utilização das massas de fundição na incorporação de fibras ocas, em particular nos filtros de diálise.

Filtros de diálise

Um denominado filtro de diálise ou dialisador representa qualquer componente num equipamento de diálise que contenha a membrana de permuta, na qual se efectua a transferência de substâncias para hemodiálise. Emprega-se preponderantemente os denominados dialisadores de fibras capilares, a que são relativos os filtros de diálise referidos na presente invenção. Os filtros de diálise consistem num feixe de fibras ocas, contendo usualmente 10 000 a 15 000 fibras, e estando por sua vez incorporado em duas extremidades de um corpo oco numa matriz de uma massa de fundição. O corpo oco consiste usualmente num plástico transparente, como, por exemplo, o policarbonato, e é incorporado numa carcaça de dialisador de modo a que o sangue passe pelo interior das fibras ocas. No corpo oco do filtro de diálise, o líquido de diálise lava as fibras ocas percorridas pelo sangue. A parede das fibras ocas constitui a membrana de filtro propriamente dita, onde ocorre a transferência de substâncias durante o tratamento de diálise.

Em conformidade com a invenção, o processo para a produção dos filtros de diálise de acordo com a invenção engloba a mistura de uma mistura de polióis (A) de acordo com a invenção, eventualmente contendo um catalisador (C), com um isocianato modificado (B).

A mistura dos componentes descritos é de preferência realizada por meio de uma máquina de processamento de dois componentes de poliuretano. A viscosidade de mistura que se instala depois de realizada a mistura encontra-se, no processo de acordo com a invenção, preferencialmente entre 250 e 600 mPa·s; encontrando-se com particular preferência entre 300 e 500 mPa·s. Em seguida, a mistura de reacção é introduzida numa quantidade doseada no molde contendo as fibras ocas.

Neste caso, a introdução da massa de fundição ocorre de preferência num corpo oco em rotação numa centrifugadora, corpo esse que contém fibras ocas e sendo o corpo oco um precursor de um filtro de diálise. Através da força centrífuga, a mistura de reacção líquida é transportada para as duas extremidades correspondentes do filtro de diálise, indo envolver as fibras ocas, e sofre endurecimento na forma de uma massa de fundição compacta essencialmente clara.

Por sua vez, a etapa de endurecimento ocorre sem mais nenhuma acção, por meio da reacção dos grupos NCO com átomos de hidrogénio reactivos, em particular dos grupos OH. A etapa de endurecimento fica concluída logo que a massa de fundição tenha atingido em grande medida as suas propriedades finais, em particular a sua dureza e a sua

estabilidade na esterilização a húmido e a exclusão da migração de compostos citotóxicos.

Através dum posterior processo de corte, ocorre usualmente a libertação das aberturas das fibras ocas. Normalmente o filtro de diálise fica pronto a utilizar depois de um processo de limpeza e de esterilização.

Através do processo de acordo com a invenção, é possível produzir massas de fundição que possam ser esterilizadas por vapor quente e não sejam citotóxicas e que, desse modo, possam ser empregues no sector técnico médico, e que ao mesmo tempo envolvam totalmente estruturas complexas, por exemplo, um grande número de fibras num filtro de diálise.

As massas de fundição endurecidas são resistentes a desinfectantes. Em particular, as massas de fundição de acordo com a invenção mostram uma baixa absorção de vapor de água ou de água em ebulição. As massas de fundição de acordo com a invenção podem ser cortadas durante um período de duas semanas sem a produção de pó fino, que poderia caso contrário entupir os poros. As massas de fundição endurecidas de acordo com a invenção são transparentes, não citotóxicas e têm uma melhor aderência a outros materiais, como, por exemplo, aos policarbonatos, a temperaturas elevadas durante um grande período de tempo. As massas de fundição são estáveis em relação aos ácidos percarboxílicos, pelo que é possível esterilizar os corpos moldados feitos a partir destas massas de fundição com ácido peracético. As massas de fundição de acordo com a invenção mostram uma grande hidrofobia e uma suficiente densidade de reticulação.

Também é possível verter as massas de fundição ainda fluidas sem espumagem. Ao mesmo tempo, as massas de fundição mostram uma baixa viscosidade de mistura logo após a mistura dos componentes reactivos. As massas de fundição podem ser cortadas logo passadas 2 horas, mas não sofrem um posterior endurecimento muito forte, pelo que também podem ser ainda cortadas passadas mais de 24 horas. Constitui ainda uma vantagem que as massas de fundição de acordo com a invenção à base de poliuretano possam ser processadas com todos os tipo de fibras ocas usuais, tais como, por exemplo, fibras de cuprofano, de polissulfona, de policarbonato ou de celulose, e que os policarbonatos não necessitem antes do processamento de um pré-tratamento por descarga em corona para melhorar a aderência.

As misturas de polióis de acordo com a invenção levam, em combinação com os isocianatos modificados adequados, a massas de fundição com as referidas vantagens e permitem, graças à resultante baixa viscosidade de mistura, o vazamento com eficiência temporal de estruturas complexas.

Exemplos

1. Determinação das granulometrias

Determinou-se a viscosidade de acordo com a DIN 53018, a uma temperatura de 25°C com um viscosímetro rotativo da empresa Haake (dispositivo de medição placa/esfera). Calculou-se a viscosidade de mistura visto ser relativa ao momento zero, ou seja, mesmo antes do início da reacção. Empregou-se a seguinte fórmula: log(viscosidade de mistura) = {teor de massa componente (A) * log(viscosidade (A)) + teor de massa componente (B) * log(viscosidade (B)}, indo a soma dos teores de massa dos componentes (A) e (B) ser 1.

Determinou-se a absorção de água, ao cozinhar corpos de teste redondos, previamente pesados, com um diâmetro de 68 mm e uma espessura de 5 mm, durante 5 horas num recipiente com água. Em seguida, determinou-se de novo a massa e determinou-se o aumento percentual do peso.

Determinou-se a dessorção de ácido peracético, ao armazenar 5 g da massa de fundição na forma de vários pedaços de amostra circulares, com uma espessura de 1 mm e com um diâmetro de 35 mm, durante 2 horas nos 20°C em 100 mL de uma solução aquosa, contendo esta 3,5% em peso de ácido peracético e 26% em peso de peróxido de hidrogénio. Em seguida, lavou-se o pedaço de amostra uma vez com água destilada e armazenou-se em 100 mL de água destilada sob agitação regular. Passadas quatro horas de armazenamento, determinou-se a quantidade que se soltou daí de composto peroxo por iodometria, recorrendo a retrotitulação de iodeto oxidado com uma solução de 0,01 moles de tiossulfato.

Calculou-se a funcionalidade OH de acordo com a fórmula do índice hidroxilo [em mg/g KOH] * peso molecular médio numérico/56 100 = funcionalidade OH.

Determinou-se a dureza em conformidade com Shore D, de acordo com a DIN 53505 (23°C de temperatura).

2. Componentes

Tabela 1 – mistura de polióis (A)

Poliol de base gorda a1)	a1-1)	Óleo de rícino de acordo com DAB-10
Polieterol a2)	a2-1)	Polioxipropileno activado com trimetilol PM = 1 040 g/mol
	a2-V2)	Poliéter-poliol à base de sacarose/ pentanodiol/ dietilenoglicol/ polioxipropileno com PM = 450 g/mol e funcionalidade OH de 4
	a2-V3)	Poliéter-poliol, activado com glicerina, à base de óxido de etileno e óxido de propileno PM = 3 550 g/mol e funcionalidade OH de 2,6
Reticulante a3)	a3-1)	Polioxietileno activado com trimetilol PM = 180 g/mol
	a3-2)	Polioxipropileno activado com trimetilol PM = 200 g/mol
Catalisador C)	Dimercaptido dioctilestânico	

PM = peso molecular

Tabela 2 – Isocianato modificado (B)

Componente isocianato b1)	b1-1)	4,4'-MDI
	b1-2)	4,4'-MDI modificado com carbodiimida, com um teor de carbodiimida de 10% em peso
Componente diol b2)	b2-1)	Propilenoglicol com PM = 1 080 g/mol
	b2-2)	Propilenoglicol com PM = 450 g/mol
	b2-3)	dipropilenoglicol

PM = peso molecular

3. Produção dos componentes

Mistura de polióis

A partir de a1), a2), a3) e (C) produziu-se por sua vez 10 kg da mistura de polióis (A), através da mistura dos

componentes e das relações de peso apresentados nas Tabelas 1 e 3, mediante agitação à temperatura ambiente.

Isocianato modificado

Deitou-se o componente b1-1) num reactor agitador de laboratório com um dispositivo de aquecimento e arrefecimento. Nesse intuito, adicionou-se eventualmente o componente b1-2) e misturou-se os dois isocianatos. A partir dos componentes b2-1), b2-2) e b2-3), produziu-se uma mistura à qual se adicionou ainda 0,7 g, por 10 kg de isocianato modificado, de bis-cloroformiato de diglicol. Neste caso, adicionou-se a mistura de glicol lentamente e sob agitação ao isocianato e controlou-se a reacção em curso dos grupos NCO com os átomos de hidrogénio reactivos, de modo a que a transformação da mistura de glicol ocorresse com o isocianato em excesso nos 80°C, num período de 60 min, a que se seguiu uma fase de arrefecimento.

4. Produção das massas de fundição e dos filtros de diálise

Misturou-se os componentes descritos nas relações de mistura indicadas na Tabela 4, por meio de uma máquina de processamento de dois componentes de poliuretano, e introduziu-se a mistura de reacção, na quantidade doseada com precisão, no filtro de diálise rotativo preenchido com fibras ocas.

5. Composições

Tabela 3 – Composição das misturas de polióis

Exemplo	Poliol a1)	Polieterol a2)			Reticulante a3)	
	a1-1)	a2-1)	a2-V2)	a2-V3)	a3-1)	a3-2)
	Teor em % em peso em (A)					
1	56,4	37,6	0	0	6	0
2V	94	0	0	0	6	0
3V	0	75	25	0	0	0
4V	79	0	21	0	0	0
5V	43	0	0	43	0	14

Tabela 4 – Composição das massas de fundição

Ex.	Mistura de polióis (A)	Catali-sador (C)	Relação de massa A : B	Componente isocianato b1)		Componente diol b2)		
				b1-1)	b1-2)	b2-1)	b2-2)	b2-3)
	Segundo o Ex.	Adição em g por kg de (A)		Teor % em peso em (B)				
6	1	0,6	100 : 72	79	4	5,8	6,3	4,9
7V	2V	0,6	100 : 70	87	0	0	4,9	8,1
8V	3V	0,8	100 : 86	67,5	4	20	8,5	0
9V	4V	0,8	100 : 72	87	0	0	4,9	8,1
10V	5V	0,8	100 : 72	87	0	0	4,9	8,1

Tabela 5: Comparação das propriedades das massas de fundição

Exemplo	Viscosidade (A)	Viscosidade (B)	Viscosidade de mistura	Absorção de água	Dureza	Dessorção do ácido peracético
	[mPa·s]			[% em peso]	[Grau Shore D]	[ppm]
6	535	360	454	+ 0,97	61	69,5
7V	820	650	745	+ 0,77	60	29,8
8V	450	350	400	+ 1,96	60	268,1
9V	787	650	727	+ 0,81	72	n. d.
10V	863	650	767	+ 1,82	58	n. d.

n. d.: não determinado

Lisboa, 19 de Maio de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura de polióis contendo como componentes

a1) pelo menos um poliol de base gorda,
a2) pelo menos um polieterol com um peso molecular médio numérico de 500 a 2 000 g/mol e
a3) um ou mais reticulantes com um peso molecular médio numérico de 90 a 400 g/mol,

caracterizada por

x) o peso molecular médio numérico do componente a1) se desviar no máximo 400 g/mol do peso molecular médio numérico do componente a2) e
xi) as funcionalidades OH dos componentes a1) e a2) não se desviarem mais do que 0,5 uma em relação à outra,

contendo a mistura de polióis, em relação ao peso total de a1), a2) e a3), de 45 a 65% em peso do componente a1), de 34 a 54% em peso do componente a2) e de 1 a 21% em peso do componente a3).

2. Mistura de polióis de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o componente a1) conter pelo menos um poliol à base de óleo de rícino.

3. Mistura de polióis de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada por os componentes a1) e a2) apresentarem uma funcionalidade OH de 2,6 a 3, respectivamente.

4. Mistura de polióis de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizada por o componente a2) conter, como polieterol, trimetilolpropano propoxilado e/ou glicerina propoxilada.

5. Massa de fundição contendo os componentes à base de

(A) uma mistura de polióis de acordo com as reivindicações 1 a 4 e
(B) pelo menos um isocianato modificado à base de um componente isocianato b1) e de um componente diol b2).

6. Massa de fundição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por o componente diol b2) ser uma mistura de pelo menos dois propilenoglicóis diferentes com um diferente peso molecular médio numérico.

7. Massa de fundição de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizada por o componente diol b2) ser uma mistura que contém, pelo menos, três propilenoglicóis diferentes com um diferente peso molecular, em que pelo menos um dos propilenoglicóis apresenta um peso molecular médio numérico de 700 a 1 300 g/mol, pelo menos um dos propilenoglicóis apresenta um peso molecular médio numérico de 250 a 650 g/mol e pelo menos um dos propilenoglicóis apresenta um peso molecular médio numérico de 50 a 200 g/mol.

8. Utilização das massas de fundição de acordo com as reivindicações 5 a 7, como material de incorporação.

9. Utilização das massas de fundição de acordo com a reivindicação 8, como material de incorporação em

filtros de diálise.

10. Processo para a produção das massas de fundição de acordo com as reivindicações 5 a 9, englobando a mistura de

(A) uma mistura de polióis de acordo com as reivindicações 1 a 4, eventualmente contendo um catalisador (C), com
(B) pelo menos um isocianato modificado à base de um componente isocianato b1) e de um componente diol b2).

11. Processo para a produção das massas de fundição de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por se ajustar a viscosidade de mistura que vai até 600 mPa·s.

12. Filtros de diálise englobando uma massa de fundição de acordo com as reivindicações 5 a 7 ou produzidos por um processo de acordo com as reivindicações 10 ou 11.

13. Combinação englobando como componentes em separado
(A) uma mistura de polióis de acordo com as reivindicações 1 a 4 e
(B) pelo menos um isocianato modificado à base de um componente isocianato b1) e de um componente diol b2)

com vista à sua aplicação em conjunto.

Lisboa, 19 de Maio de 2010